

101/EP200 77 0 0 0 0 7 0

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

E104103346

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 03 MAY 2004

WIPO

PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

103 14 930.9

Anmeldetag:

02. April 2003

Anmelder/Inhaber:

BASF Aktiengesellschaft,
67063 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung:

7-Alkynylamino-Triazolopyrimidine,
Verfahren zu ihrer Herstellung und
ihre Verwendung zur Bekämpfung
von Schadpilzen sowie sie enthaltende
Mittel

IPC:

C 07 D, A 01 N

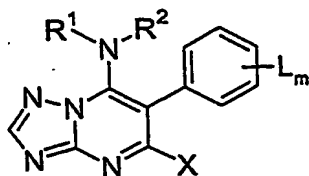
Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 12. Februar 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Deutsches Patent- und Markenamt

Patentansprüche

1. 7-Alkinylamino-Triazolopyrimidine der Formel I



5 in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

L unabhängig voneinander Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Amino, NHR, NR₂, Cyano, S(O)_nA¹ oder C(O)A²,

10 R C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₈-Alkylcarbonyl;

A¹ Wasserstoff, Hydroxy, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkylamino oder Di-(C₁-C₈-alkyl)amino

15 n 0, 1 oder 2;

A² C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy oder eine der bei A¹ genannten Gruppen;

20 m 1, 2, 3, 4 oder 5, wobei mindestens eine Gruppe L in ortho-Stellung zu der Bindung mit dem Triazolopyrimidin-Gerüst vorliegt;

X Halogen, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Alkoxy;

25 R¹ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;

R² C₃-C₁₀-Alkynyl, welches unsubstituiert oder partiell oder vollständig halogeniert sein oder eine bis drei Gruppen R^a tragen kann:

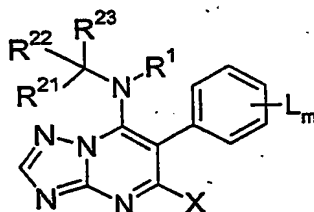
30 R^a Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkoxycarbonyl, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino, Di-C₁-C₆-alkylamino, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkinyloxy oder C₃-C₆-Cycloalkyl,

2

wobei diese aliphatischen oder alicyclischen Gruppen ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein oder eine bis drei Gruppen R^b tragen können:

R^b Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Alkyl, Haloalkyl, Alkenyl, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Dialkylamino, Formyl, Alkylcarbonyl, Alkylsulfonyl, Alkylsulfoxyl, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkylaminothiocarbonyl, Dialkylaminothiocarbonyl, wobei die Alkylgruppen in diesen Resten 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten und die genannten Alkenyl- oder Alkinylgruppen in diesen Resten 2 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten.

2. Verbindungen der Formel I.1



I.1

in der

R^{21} Methyl oder Halogenmethyl;

R^{22} Wasserstoff, Methyl oder Halogenmethyl.

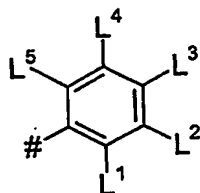
R^{23} C_2 - C_8 -Alkynyl, welches unsubstituiert oder partiell oder vollständig halogeniert sein und/oder eine bis drei Gruppen R^a tragen kann;

und die anderen Variablen gemäß Anspruch 1 definiert sind.

3. Verbindungen der Formel I oder I.1 gemäß Anspruch 1 oder 2, in der X Chlor oder Methyl, insbesondere Chlor bedeutet.

4. Verbindungen der Formel I oder I.1 gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, in der die durch L_m substituierte Phenylgruppe für die Gruppe A

3



A

steht, worin # die Verknüpfungsstelle mit dem Triazolopyrimidin-Gerüst ist und

L¹ Fluor, Chlor, CH₃ oder CF₃;

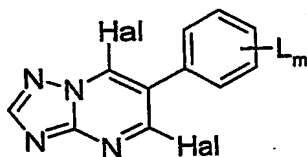
L², L⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Fluor;

L³ Wasserstoff, Fluor, Chlor, CH₃, OCH₃, Amino, NHR oder NR₂; und

L⁵ Wasserstoff, Fluor oder CH₃ bedeuten.

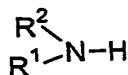
5. Verbindungen der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, in der die durch L_m substituierte Phenylgruppe für eine der folgenden Substituentenkombinationen steht: 2-Fluor-6-chlor, 2,6-Difluor, 2,6-Dichlor, 2-Fluor-6-methyl, 2,4,6-Trifluor, 2,6-Difluor-4-methoxy, Pentafluor, 2-Methyl-4-fluor, 2-Trifluormethyl, 2-Methoxy-6-fluor, 2-Chlor, 2-Fluor, 2,4-Difluor, 2-Fluor-4-chlor, 2-Chlor-4-fluor, 2,3-Difluor, 2,5-Difluor, 2,3,4-Trifluor, 2-Methyl, 2,4-Dimethyl, 2-Methyl-4-chlor, 2-Fluor-4-methyl, 2,6-Dimethyl, 2,4,6-Trimethyl, 2,6-Difluor-4-methyl, 2-Trifluormethyl-4-fluor, 2-Trifluormethyl-5-fluor oder 2-Trifluormethyl-5-chlor.

6. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I gemäß Ansprüchen 1 bis 5 durch Umsetzung von Dihalogentriazolopyrimidinen der Formel II,



II

in der die Variablen die für Formel I gegebene Bedeutung haben und Hal für ein Halogenatom, insbesondere für Chlor steht, mit Aminen der Formel III



III

7. Zur Bekämpfung von Schadpilzen geeignetes Mittel, enthaltend einen festen oder flüssigen Trägerstoff und eine Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1.

4

8. Verfahren zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Materialien, Pflanzen, den Boden oder Saatgüter mit einer wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 behandelt.

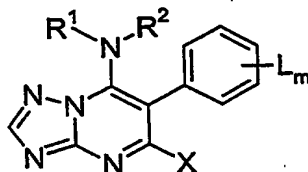
5

7-Alkinylamino-Triazolopyrimidine, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen sowie sie enthaltende Mittel

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft 7-alkinylamino-Triazolopyrimidine der Formel I



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

- 10 L unabhängig voneinander Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Amino, NHR, NR₂, Cyano, S(O)_nA¹ oder C(O)A²,
- R C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₈-Alkylcarbonyl;
- 15 A¹ Wasserstoff, Hydroxy, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkylamino oder Di-(C₁-C₈-alkyl)amino
- n 0, 1 oder 2;
- 20 A² C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy oder eine der bei A¹ genannten Gruppen;
- m 1, 2, 3, 4 oder 5, wobei mindestens eine Gruppe L in ortho-Stellung zu der Bindung mit dem Triazolopyrimidin-Gerüst vorliegt;
- 25 X Halogen, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Alkoxy;
- R¹ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;
- 30 R² C₃-C₁₀-Alkynyl, welches unsubstituiert oder partiell oder vollständig halogeniert sein oder eine bis drei Gruppen R^a tragen kann:
- R^a Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkoxy carbonyl, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino, Di-C₁-C₆-alkylamino, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkinyloxy oder C₃-C₆-Cycloalkyl,
- 35

2

wobei diese aliphatischen oder alicyclischen Gruppen ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein oder eine bis drei Gruppen R^b tragen können:

- 5 R^b Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Amino-carbonyl, Aminothiocarbonyl, Alkyl, Haloalkyl, Alkenyl, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Dialkylamino, Formyl, Alkylcarbonyl, Alkylsulfonyl, Alkylsulfoxyl, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkylaminothiocarbonyl, Dialkylaminothiocarbonyl, wobei die Alkylgruppen in diesen Resten 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten und die genannten Alkenyl- oder Alkynylgruppen in diesen Resten 2 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten.
- 10

Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel sowie ihre Verwendung zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen.

- 20 Aus EP-A 71 792 und EP-A 550 113 sind 6-Phenyl-7-amino-triazolopyrimidine allgemein bekannt. Die in den genannten Schriften beschriebenen Verbindungen sind zur Bekämpfung von Schadpilzen bekannt.

- 25 Ihre Wirkung ist jedoch in vielen Fällen nicht zufriedenstellend. Davon ausgehend, liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, Verbindungen mit verbesserter Wirkung und/oder verbreitertem Wirkungsspektrum bereitzustellen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Verbindungen gefunden. Des weiteren wurden Verfahren und Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung, sie enthaltende Mittel sowie Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen unter Verwendung der Verbindungen I gefunden.

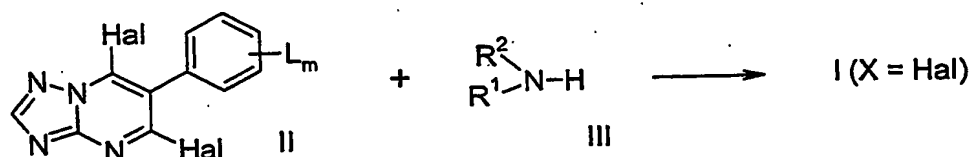
Die Verbindungen der Formel I unterscheiden sich von den aus den oben genannten Schriften durch die Ausgestaltung der Substitution der 6-Phenylgruppe, die zwingend in ortho-Stellung substituiert ist.

- 35 Die Verbindungen der Formel I weisen eine gegenüber den bekannten Verbindungen erhöhte Wirksamkeit gegen Schadpilze auf.

- 40 Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auf verschiedenen Wegen erhalten werden. Vorteilhaft werden sie durch Umsetzung von Dihalogentriazolopyrimidinen der

3

Formel II, in der Hal für ein Halogenatom, wie Brom oder, insbesondere Chlor, mit Aminen der Formel III unter allgemein aus WO 98/46608 bekannten Bedingungen erhalten.



- 5 Die Umsetzung von II mit Aminen III wird vorteilhaft bei 0°C bis 70°C, bevorzugt 10°C bis 35°C durchgeführt, vorzugsweise in Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels, wie Ether, z. B. Dioxan, Diethylether oder insbesondere Tetrahydrofuran, halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Toluol.

10

Die Verwendung einer Base, wie tertiäre Amine, beispielsweise Triethylamin oder anorganischen Basen, wie Kaliumcarbonat ist bevorzugt; auch überschüssiges Amin der Formel III kann als Base dienen.

15

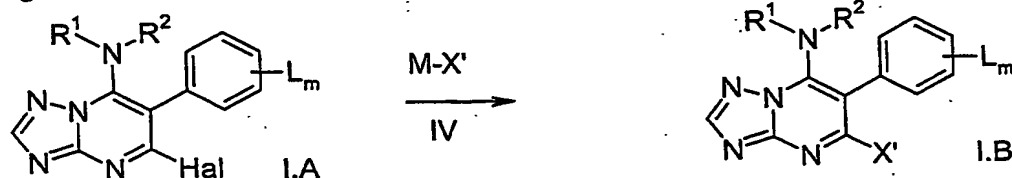
Amine der Formel III sind z.T. bekannt oder können nach bekannten Methoden hergestellt werden, beispielsweise aus den entsprechenden Alkoholen über die Tosylate und Phthalimide [vgl. J. Am. Chem. Soc., Bd. 117, S. 7025 (1995); WO 93/20804], durch Reduktion der entsprechenden Nitrile [vgl. Heterocycles, Bd. 35, S. 2 (1993); Synthetic Commun. Bd. 25, S. 413 (1995); Tetrahedron Lett., S. 2933 (1995)], oder reduktive

20

Aminierung von Ketonen [vgl. J. Am. Chem. Soc., Bd. 122, S. 9556 (2000); Org. Lett. S. 731 (2001); J. Med. Chem., S. 1566 (1988)], aus den entsprechenden Halogeniden [vgl. Synthesis, S. 150 (1995)] und ggf. anschließender Alkylierung. Der Aufbau der Gruppe R² kann gegebenenfalls durch Grignard-Reaktion an entsprechenden Nitrilen oder Carbonsäureanhydriden erfolgen [vgl. J. Org. Chem., S. 5056 (1992); Tetra-

25

hedron Lett., S. 2933 (1995)].
Verbindungen der Formel I, in der X Cyano oder C₁-C₄-Alkoxy bedeutet (Formel I.B), können vorteilhaft aus Verbindungen I, in der X Halogen [Hal], bevorzugt Chlor bedeutet, hergestellt werden, welche Formel I.A entsprechen.



30

Verbindungen I.A werden mit Verbindungen M-X' (Formel IV) zu Verbindungen I.B umgesetzt. Verbindungen IV stellen je nach der Bedeutung der einzuführenden Gruppe X' ein anorganisches Cyanid oder ein Alkoxylat dar. Die Umsetzung erfolgt vorteilhaft in

Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels. Das Kation M in Formel IV hat geringe Bedeutung; aus praktischen Gründen sind üblicherweise Ammonium-, Tetraalkylammonium- oder Alkali- oder Erdalkalimetallsalze bevorzugt.

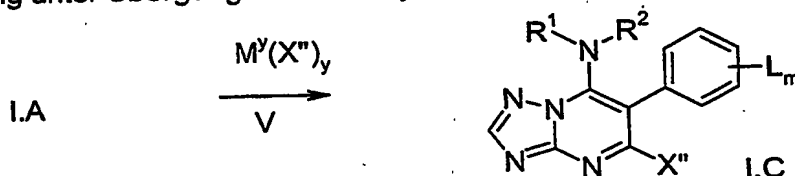
- 5 Üblicherweise liegt die Reaktionstemperatur bei 0 bis 120°C, bevorzugt bei 10 bis 40°C [vgl. J. Heterocycl. Chem., Bd.12, S. 861-863 (1975)].

Geeignete Lösungsmittel umfassen Ether, wie Dioxan, Diethylether und, bevorzugt Tetrahydrofuran, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan und aromatische

- 10 Kohlenwasserstoffe, wie Toluol.

Verbindungen I, in denen X für C₁-C₄-Alkyl steht (Formel I.C), können vorteilhaft ausgehend von Ausgangsstoffen der Formel I.A auf den nachfolgend skizzierten Routen hergestellt werden.

Verbindungen der Formel I.C, in denen X^{''} C₁-C₄-Alkyl bedeutet, können durch Kuppelung von 5-Halogentriazolopyrimidinen der Formel I.A, mit metallorganischen Reagenzien der Formel V erhalten werden. In einer Ausführungsform dieses Verfahrens erfolgt die Umsetzung unter Übergangsmetallkatalyse, wie Ni- oder Pd-Katalyse.



20

In Formel V steht X^{''} für C₁-C₄-Alkyl und M für ein Metallion der Wertigkeit Y, wie beispielsweise B, Zn oder Sn. Diese Reaktion kann beispielsweise analog folgender Methoden durchgeführt werden: J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1187 (1994), ebenda 1, 2345 (1996); WO 99/41255; Aust. J. Chem., Bd. 43, S.733 (1990); J. Org. Chem., Bd. 43, S.358 (1978); J. Chem. Soc. Chem. Commun. S.866 (1979); Tetrahedron Lett., Bd. 34, S.8267 (1993); ebenda, Bd. 33, S.413 (1992).

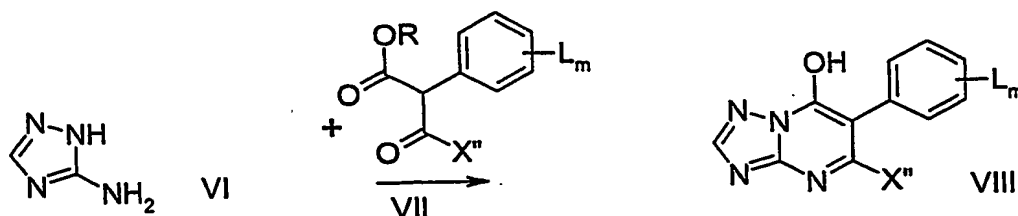
Verbindungen der Formel I, in denen X für C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl steht (Formel I.C), können vorteilhaft auch durch folgenden Syntheseweg erhalten werden:

30

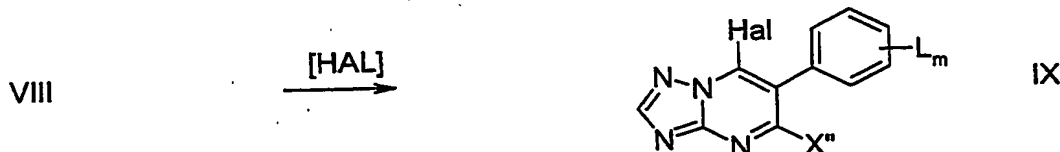
Ausgehend von 5-Aminotriazol VI und dem Ketoester VII werden 5-Alkyl-7-hydroxy-6-phenyltriazolopyrimidine VIII erhalten. In Formel VII steht R für eine C₁-C₄-Alkylgruppe, insbesondere für Methyl oder Ethyl. Durch Verwendung der leicht zugänglichen 2-Phenylacetessigestern VIIa mit X^{''}=CH₃ werden die 5-Methyl-7-hydroxy-6-phenyl triazolopyrimidine erhalten [vgl. Chem. Pharm. Bull., 9, 801, (1961)]. 5-Aminotriazol VI ist kommerziell erhältlich. Die Herstellung der Ausgangsverbindungen VII erfolgt vorteilhaft unter den aus EP-A 10 02 788 bekannten Bedingungen.

35

5



Die so erhaltenen 5-Alkyl-7-hydroxy-6-phenyltriazolopyrimidine VIII werden mit Halogenierungsmitteln [HAL] zu 7-Halogenotriazolopyrimidinen der Formel IX umgesetzt.



- 5 Bevorzugt werden Chlorierungs- oder Bromierungsmittel wie Phosphoroxobromid, Phosphoroxychlorid, Thionylchlorid, Thionylbromid oder Sulfurylchlorid eingesetzt. Die Umsetzung kann in Substanz oder in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt werden. Übliche Reaktionstemperaturen betragen von 0 bis 150°C oder vorzugsweise von 80 bis 125°C.



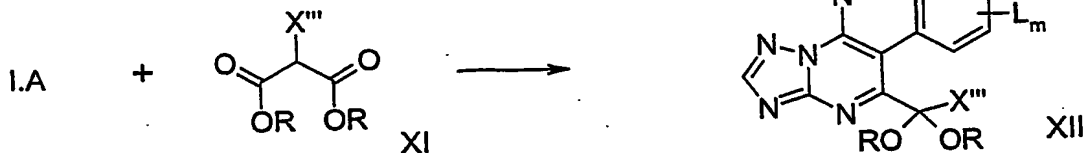
- 10 Die Umsetzung von IX mit Aminen III wird vorteilhaft bei 0°C bis 70°C, bevorzugt 10°C bis 35°C durchgeführt, vorzugsweise in Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels, wie Ether, z. B. Dioxan, Diethylether oder insbesondere Tetrahydrofuran, halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Toluol [vgl. WO 98/46608].
- 15

Die Verwendung einer Base, wie tertiäre Amine, beispielsweise Triethylamin oder anorganischen Basen, wie Kaliumcarbonat ist bevorzugt; auch überschüssiges Amin der Formel III kann als Base dienen.

20

Verbindungen der Formel I.C, können alternativ auch aus Verbindungen I.A und Malonaten der Formel XI hergestellt werden. In Formel XI bedeuten X''' Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl oder C₁-C₃-Halogenalkyl und R C₁-C₄-Alkyl. Sie werden zu Verbindungen der Formel XII umgesetzt und zu Verbindungen I.C decarboxyliert [vgl. US 5 994 360].

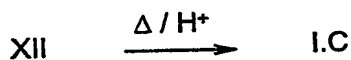
6



Die Malonate XI sind in der Literatur bekannt [J. Am. Chem. Soc., Bd. 64, 2714 (1942); J. Org. Chem., Bd. 39, 2172 (1974); Helv. Chim. Acta, Bd. 61, 1565 (1978)] oder können gemäß der zitierten Literatur hergestellt werden.

5

Die anschließende Verseifung des Esters XII erfolgt unter allgemein üblichen Bedingungen, in Abhängigkeit der verschiedenen Strukturelemente kann die alkalische oder die saure Verseifung der Verbindungen XII vorteilhaft sein. Unter den Bedingungen der Esterverseifung kann die Decarboxylierung zu I.C bereits ganz oder teilweise erfolgen.



Die Decarboxylierung erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 20°C bis 180°C, vorzugsweise 50°C bis 120°C, in einem inerten Lösungsmittel, gegebenenfalls in Gegenwart einer Säure.

- 15 Geeignete Säuren sind Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, p-Toluolsulfonsäure. Geeignete Lösungsmittel sind Wasser, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Cyclohexan und Petrolether, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, o-, m- und p-Xylol, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform und Chlorbenzol, Ether wie Diethylether, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether, Dioxan, Anisol und Tetrahydrofuran, Nitrile wie Acetonitril und Propionitril, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Diethylketon und tert.-Butylmethylketon, Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und tert.-Butanol, sowie Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und Dimethylacetamid, besonders bevorzugt wird die Reaktion in Salzsäure oder Essigsäure durchgeführt. Es können auch Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet werden.
- 20
- 25

Die Reaktionsgemische werden in üblicher Weise aufgearbeitet, z.B. durch Mischen mit Wasser, Trennung der Phasen und gegebenenfalls chromatographische Reinigung der Rohprodukte. Die Zwischen- und Endprodukte fallen z.T. in Form farbloser oder schwach bräunlicher, zäher Öle an, die unter vermindertem Druck und bei mäßig erhöhter Temperatur von flüchtigen Anteilen befreit oder gereinigt werden. Sofern die Zwischen- und Endprodukte als Feststoffe erhalten werden, kann die Reinigung auch durch Umkristallisieren oder Digerieren erfolgen.

30

Sofern einzelne Verbindungen I nicht auf den voranstehend beschriebenen Wegen zugänglich sind, können sie durch Derivatisierung anderer Verbindungen I hergestellt werden.

- 5 Sofern bei der Synthese Isomerengemische anfallen, ist im allgemeinen jedoch eine Trennung nicht unbedingt erforderlich, da sich die einzelnen Isomere teilweise während der Aufbereitung für die Anwendung oder bei der Anwendung (z.B. unter Licht-, Säure- oder Baseneinwirkung) ineinander umwandeln können. Entsprechende Umwandlungen können auch nach der Anwendung, beispielsweise bei der Behandlung von Pflanzen in
- 10 der behandelten Pflanze oder im zu bekämpfenden Schadpflanz erfolgen.

Bei den in den vorstehenden Formeln angegebenen Definitionen der Symbole wurden Sammelbegriffe verwendet, die allgemein repräsentativ für die folgenden Substituenten stehen:

15

Halogen: Fluor, Chlor, Brom und Jod;

20

Alkyl: gesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 4, 6 oder 8 Kohlenstoffatomen, z.B. C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methyl-propyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Di-methylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl und 1-Ethyl-2-methylpropyl;

25

Halogenalkyl: geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 2 oder 4 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen teilweise oder vollständig die Wasserstoffatome durch Halogenatome wie vorstehend genannt ersetzt sein können: insbesondere C₁-Halogenalkyl wie Chlormethyl, Brommethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl oder Chlordifluormethyl;

30

Alkynyl: geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 2 bis 4, 6, 8 oder 10 Kohlenstoffatomen und einer oder zwei Dreifachbindungen in beliebiger Position, z.B. C₂-C₆-Alkynyl wie Ethinyl, 1-Propinyl, 2-Propinyl, 1-Butinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 1-Pentinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 3-Methyl-1-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 1-Hexinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Hexinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-4-

35

40

pentinyl, 3-Methyl-1-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-1-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 1,1-Dimethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 3,3-Dimethyl-1-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl;

5 Sofern R^2 ein Chiralitätszentrum aufweist, sind die (R)- und (S)-Isomere und die Ratzemate der Verbindungen der Formel I in den Umfang der Erfindung eingeschlossen.

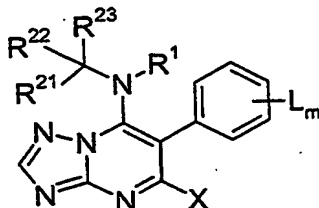
10 Die besonders bevorzugten Ausführungsformen der Zwischenprodukte in Bezug auf die Variablen entsprechen denen der Reste L_m , R^1 , R^2 und X der Formel I.

Im Hinblick auf ihre bestimmungsgemäße Verwendung der Triazolopyrimidine der Formel I sind die folgenden Bedeutungen der Substituenten, und zwar jeweils für sich allein oder in Kombination, besonders bevorzugt:

Insbesondere werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R^1 Wasserstoff bedeutet.

Gleichermaßen bevorzugt sind Verbindungen I, in denen R^1 für Methyl oder Ethyl steht.

20 Verbindungen der Formel I, in der die Gruppe R^2 in α -Stellung eine Verzweigung aufweist (Formel I.1), sind ein bevorzugter Gegenstand der Erfindung:



I.1

Dabei bedeuten R^{21} Methyl oder Halogenmethyl, R^{22} Wasserstoff, Methyl oder Halogenmethyl und R^{23} C_2 - C_8 -Alkinyl, welches unsubstituiert oder partiell oder vollständig halogeniert sein und/oder eine bis drei Gruppen R^a tragen kann. Die übrigen Variablen sind wie in Formel I definiert.

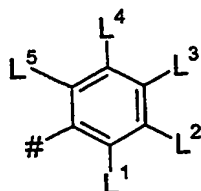
30 Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen I.1, in denen R^{23} für geradkettiges oder verzweigtes C_2 - C_{10} -Alkinyl steht, welches unsubstituiert oder partiell oder vollständig halogeniert sein und/oder eine bis drei C_1 - C_3 -Alkoxygruppen tragen kann. Ein besonders bevorzugter Gegenstand sind Verbindungen I, in denen R^{23} für geradkettiges oder verzweigtes C_2 - C_{10} -Alkenyl steht, welches unsubstituiert oder teilweise oder vollständig halogeniert ist.

35 Verbindungen der Formel I, in der X für Halogen, insbesondere Chlor, steht (Formel I.A), sind ein weiterer bevorzugter Gegenstand der Erfindung.

Bevorzugt werden Verbindungen I, in denen der Index m den Wert 1, 2 oder 3 aufweist.

- 5 Verbindungen I werden bevorzugt, in denen L_m Fluor, Chlor, Methyl, C_1 -Halogenalkyl, Methoxy, Amino, NHR oder NR_2 , worin R Methyl oder Acetyl ist, bedeutet.

Außerdem werden Verbindungen I besonders bevorzugt, in denen die durch L_m substituierte Phenylgruppe für die Gruppe A



A

10

steht, worin # die Verknüpfungsstelle mit dem Triazolopyrimidin-Gerüst ist und

L^1 Fluor, Chlor, CH_3 oder CF_3 ;

- 15 L^2, L^4 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Fluor;

L^3 Wasserstoff, Fluor, Chlor, CH_3 , OCH_3 , Amino, NHR oder NR_2 ; und

L^5 Wasserstoff, Fluor oder CH_3 bedeuten.

20

Besonders bevorzugt sind Verbindungen I, in denen L_m für eine der folgenden Substituentenkombinationen steht: 2-Fluor-6-chlor, 2,6-Difluor, 2,6-Dichlor, 2-Fluor-6-methyl, 2,4,6-Trifluor, 2,6-Difluor-4-methoxy, Pentafluor, 2-Methyl-4-fluor, 2-Trifluormethyl, 2-Methoxy-6-fluor, 2-Chlor, 2-Fluor, 2,4-Difluor, 2-Fluor-4-chlor, 2-Chlor-4-fluor, 2,3-Difluor, 2,5-Difluor, 2,3,4-Trifluor, 2-Methyl, 2,4-Dimethyl, 2-Methyl-4-chlor, 2-Fluor-4-methyl, 2,6-Dimethyl, 2,4,6-Trimethyl, 2,6-Difluor-4-methyl, 2-Trifluormethyl-4-fluor, 2-Trifluormethyl-5-fluor oder 2-Trifluormethyl-5-chlor.

25

- 30 Verbindungen I werden besonders bevorzugt, in denen X Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl, wie Chlor oder Methyl, insbesondere Chlor bedeutet.

35

Insbesondere sind im Hinblick auf ihre Verwendung die in den folgenden Tabellen zusammengestellten Verbindungen I bevorzugt. Die in den Tabellen für einen Substituenten genannten Gruppen stellen außerdem für sich betrachtet, unabhängig von der Kombination, in der sie genannt sind, eine besonders bevorzugte Ausgestaltung des betreffenden Substituenten dar.

Tabelle 1

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Fluor-6-chlor bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

5

Tabelle 2

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2,6-Difluor bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

10

Tabelle 3

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2,6-Dichlor bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 4

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Fluor-6-methyl bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

20

Tabelle 5

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2,4,6-Trifluor bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 6

25

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2,6-Difluor-4-methoxy bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 7

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m Pentafluor bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 8

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Methyl-4-fluor bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

35

Tabelle 9

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Trifluormethyl bedeuten und die

Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 10

- 5 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Methoxy-6-fluor bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 11

- 10 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Chlor bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 12

- 15 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Fluor bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 13

- 20 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2,4-Difluor bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 14

- 25 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Fluor-4-chlor bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 15

- 30 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Chlor-4-fluor bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 16

- 35 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2,3-Difluor bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 17

- Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2,5-Difluor bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 18

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2,3,4-Trifluor bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

5 Tabelle 19

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Methyl bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 20

10 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2,4-Dimethyl bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 21

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Methyl-4-chlor bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 22

20 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Fluor-4-methyl bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 23

25 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2,6-Dimethyl bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 24

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2,4,6-Trimethyl bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 25

35 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2,6-Difluor-4-methyl bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 26

40 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Trifluormethyl-4-fluor bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 27

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Trifluormethyl-5-fluor bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 28

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Trifluormethyl-5-chlor bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 29

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2,6-Difluor-5-cyano bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 30

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2,6-Difluor-4-methoxycarbonyl bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle A

Nr.	R^1	R^2
A-1	H	$CH_2C\equiv CH$
A-2	CH_3	$CH_2C\equiv CH$
A-3	CH_2CH_3	$CH_2C\equiv CH$
A-4	H	$CH_2C\equiv CCH_3$
A-5	CH_3	$CH_2C\equiv CCH_3$
A-6	CH_2CH_3	$CH_2C\equiv CCH_3$
A-7	H	$CH_2C\equiv CCH_2Cl$
A-8	CH_3	$CH_2C\equiv CCH_2Cl$
A-9	CH_2CH_3	$CH_2C\equiv CCH_2Cl$
A-10	H	$CH_2C\equiv CCH_2CH_3$
A-11	CH_3	$CH_2C\equiv CCH_2CH_3$
A-12	CH_2CH_3	$CH_2C\equiv CCH_2CH_3$
A-13	H	$CH_2CH_2C\equiv CH$

Nr.	R ¹	R ²
A-14	CH ₃	CH ₂ CH ₂ C≡CH
A-15	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ C≡CH
A-16	H	CH ₂ CH ₂ C≡CCH ₃
A-17	CH ₃	CH ₂ CH ₂ C≡CCH ₃
A-18	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ C≡CCH ₃
A-19	H	CH ₂ CH ₂ C≡CCH ₂ CH ₃
A-20	CH ₃	CH ₂ CH ₂ C≡CCH ₂ CH ₃
A-21	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ C≡CCH ₂ CH ₃
A-22	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ C≡CH
A-23	CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ C≡CH
A-24	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ C≡CH
A-25	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ C≡CCH ₃
A-26	CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ C≡CCH ₃
A-27	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ C≡CCH ₃
A-28	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ C≡CCH ₂ CH ₃
A-29	CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ C≡CCH ₂ CH ₃
A-30	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ C≡CCH ₂ CH ₃
A-31	H	CH(CH ₃)C≡CH
A-32	CH ₃	CH(CH ₃)C≡CH
A-33	CH ₂ CH ₃	CH(CH ₃)C≡CH
A-34	H	CH(CH ₃)C≡CCH ₃
A-35	CH ₃	CH(CH ₃)C≡CCH ₃
A-36	CH ₂ CH ₃	CH(CH ₃)C≡CCH ₃
A-37	H	CH(CH ₃)C≡CCH ₂ Cl
A-38	CH ₃	CH(CH ₃)C≡CCH ₂ Cl
A-39	CH ₂ CH ₃	CH(CH ₃)C≡CCH ₂ Cl
A-40	H	CH(CH ₃)C≡CCH ₂ CH ₃
A-41	CH ₃	CH(CH ₃)C≡CCH ₂ CH ₃
A-42	CH ₂ CH ₃	CH(CH ₃)C≡CCH ₂ CH ₃
A-43	H	CH(CH ₃)CH ₂ C≡CH

Nr.	R ¹	R ²
A-44	CH ₃	CH(CH ₃)CH ₂ C≡CH
A-45	CH ₂ CH ₃	CH(CH ₃)CH ₂ C≡CH
A-46	H	CH(CH ₃)CH ₂ C≡CCH ₃
A-47	CH ₃	CH(CH ₃)CH ₂ C≡CCH ₃
A-48	CH ₂ CH ₃	CH(CH ₃)CH ₂ C≡CCH ₃
A-49	H	CH(CH ₃)CH ₂ C≡CCH ₂ Cl
A-50	CH ₃	CH(CH ₃)CH ₂ C≡CCH ₂ Cl
A-51	CH ₂ CH ₃	CH(CH ₃)CH ₂ C≡CCH ₂ Cl
A-52	H	CH(CH ₃)CH ₂ C≡CCH ₂ CH ₃
A-53	CH ₃	CH(CH ₃)CH ₂ C≡CCH ₂ CH ₃
A-54	CH ₂ CH ₃	CH(CH ₃)CH ₂ C≡CCH ₂ CH ₃
A-55	H	C(CH ₃) ₂ C≡CH
A-56	CH ₃	C(CH ₃) ₂ C≡CH
A-57	CH ₂ CH ₃	C(CH ₃) ₂ C≡CH
A-58	H	C(CH ₃) ₂ C≡CCH ₃
A-59	CH ₃	C(CH ₃) ₂ C≡CCH ₃
A-60	CH ₂ CH ₃	C(CH ₃) ₂ C≡CCH ₃
A-61	H	C(CH ₃) ₂ C≡CCH ₂ CH ₃
A-62	CH ₃	C(CH ₃) ₂ C≡CCH ₂ CH ₃
A-63	CH ₂ CH ₃	C(CH ₃) ₂ C≡CCH ₂ CH ₃
A-64	H	CH(CF ₃)C≡CH
A-65	CH ₃	CH(CF ₃)C≡CH
A-66	CH ₂ CH ₃	CH(CF ₃)C≡CH
A-67	H	CH(CF ₃)C≡CCH ₃
A-68	CH ₃	CH(CF ₃)C≡CCH ₃
A-69	CH ₂ CH ₃	CH(CF ₃)C≡CCH ₃
A-70	H	CH(CF ₃)C≡CCH ₂ Cl
A-71	CH ₃	CH(CF ₃)C≡CCH ₂ Cl
A-72	CH ₂ CH ₃	CH(CF ₃)C≡CCH ₂ Cl
A-73	H	CH(CF ₃)C≡CCH ₂ CH ₃

Nr.	R ¹	R ²
A-74	CH ₃	CH(CF ₃)C≡CCH ₂ CH ₃
A-75	CH ₂ CH ₃	CH(CF ₃)C≡CCH ₂ CH ₃
A-76	H	CH(CF ₃)CH ₂ C≡CH
A-77	CH ₃	CH(CF ₃)CH ₂ C≡CH
A-78	CH ₂ CH ₃	CH(CF ₃)CH ₂ C≡CH
A-79	H	CH(CF ₃)CH ₂ C≡CCH ₃
A-80	CH ₃	CH(CF ₃)CH ₂ C≡CCH ₃
A-81	CH ₂ CH ₃	CH(CF ₃)CH ₂ C≡CCH ₃
A-82	H	CH(CF ₃)CH ₂ C≡CCH ₂ Cl
A-83	CH ₃	CH(CF ₃)CH ₂ C≡CCH ₂ Cl
A-84	CH ₂ CH ₃	CH(CF ₃)CH ₂ C≡CCH ₂ Cl
A-85	H	CH(CF ₃)CH ₂ C≡CCH ₂ CH ₃
A-86	CH ₃	CH(CF ₃)CH ₂ C≡CCH ₂ CH ₃
A-87	CH ₂ CH ₃	CH(CF ₃)CH ₂ C≡CCH ₂ CH ₃

Die Verbindungen I eignen sich als Fungizide. Sie zeichnen sich aus durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der *Ascomyceten*, *Deuteromyceten*, *Oomyceten* und *Basidiomyceten*. Sie sind zum Teil systemisch wirksam und können im Pflanzenschutz als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Gras, Bananen, Baumwolle, Soja, Kaffee, Zuckerrohr, Wein, Obst- und Zierpflanzen und Gemüsepflanzen wie Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisgewächsen, sowie an den Samen dieser Pflanzen.

Speziell eignen sie sich zur Bekämpfung folgender Pflanzenkrankheiten:

- 15 • *Alternaria*-Arten an Gemüse und Obst,
- *Bipolaris*- und *Drechslera*-Arten an Getreide, Reis und Rasen,
- *Blumeria graminis* (echter Mehltau) an Getreide,
- *Botrytis cinerea* (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben,
- *Erysiphe cichoracearum* und *Sphaerotheca fuliginea* an Kürbisgewächsen,
- 20 • *Fusarium*- und *Verticillium*-Arten an verschiedenen Pflanzen,
- *Mycosphaerella*-Arten an Getreide, Bananen und Erdnüssen,

17

- *Phytophthora infestans* an Kartoffeln und Tomaten,
- *Plasmopara viticola* an Reben,
- *Podosphaera leucotricha* an Äpfeln,
- *Pseudocercospora herpotrichoides* an Weizen und Gerste,
- 5 • *Pseudoperonospora*-Arten an Hopfen und Gurken,
- *Puccinia*-Arten an Getreide,
- *Pyricularia oryzae* an Reis,
- *Rhizoctonia*-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen,
- *Septoria tritici* und *Stagonospora nodorum* an Weizen,
- 10 • *Ucinula necator* an Reben,
- *Ustilago*-Arten an Getreide und Zuckerrohr, sowie
- *Venturia*-Arten (Schorf) an Äpfeln und Birnen.

15 Die Verbindungen I eignen sich außerdem zur Bekämpfung von Schadpilzen wie *Pae-
cilomyces variotii* im Materialschutz (z.B. Holz, Papier, Dispersionen für den Anstrich,
Fasern bzw. Gewebe) und im Vorratsschutz.

20 Die Verbindungen I werden angewendet, indem man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu
schützenden Pflanzen, Saatgüter, Materialien oder den Erdboden mit einer fungizid
wirksamen Menge der Wirkstoffe behandelt. Die Anwendung kann sowohl vor als auch
nach der Infektion der Materialien, Pflanzen oder Samen durch die Pilze erfolgen.

25 Die fungiziden Mittel enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95, vorzugsweise zwi-
schen 0,5 und 90 Gew.-% Wirkstoff.

Die Aufwandmengen liegen bei der Anwendung im Pflanzenschutz je nach Art des
gewünschten Effektes zwischen 0,01 und 2,0 kg Wirkstoff pro ha.

30 Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,001 bis
0,1 g, vorzugsweise 0,01 bis 0,05 g je Kilogramm Saatgut benötigt.

35 Bei der Anwendung im Material- bzw. Vorratsschutz richtet sich die Aufwandmenge an
Wirkstoff nach der Art des Einsatzgebietes und des gewünschten Effekts. Übliche Auf-
wandmengen sind im Materialschutz beispielsweise 0,001 g bis 2 kg, vorzugsweise
0,005 g bis 1 kg Wirkstoff pro Kubikmeter behandelten Materials.

Die Verbindungen I können in die üblichen Formulierungen überführt werden, z.B. Lö-
sungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die An-
wendungsform richtet sich nach dem jeweiligen Verwendungszweck; sie soll in jedem

Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Verbindung gewährleisten.

Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln, wobei im Falle von Wasser als Verdünnungsmittel auch andere organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht: Lösungsmittel wie Aromaten (z.B. Xylol), chlorierte Aromaten (z.B. Chlorbenzole), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Ketone (z.B. Cyclohexanon), Amine (z.B. Ethanolamin, Dimethylformamid) und Wasser; Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Dibutylnaphthalinsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Fettalkoholsulfate und Fettsäuren sowie deren Alkali- und Erdalkalisalze, Salze von sulfatiertem Fettalkoholglykoether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäure mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenoether, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykoether, Tributylphenylpolyglykoether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoetheracetal, Sorbitester, Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose in Betracht.

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen kommen Mineralölfraktionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Benzol, Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Chlorbenzol, Isophoron, stark polare Lösungsmittel, z.B. Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, Wasser, in Betracht.

Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerden, wie Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 90 Gew.-% des Wirkstoffs. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

Beispiele für Formulierungen sind:

I. 5 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit 95 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 5 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.

II. 30 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit einer Mischung aus 92 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde, innig vermischt. Man erhält auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit guter Haftfähigkeit (Wirkstoffgehalt 23 Gew.-%).

III. 10 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einer Mischung gelöst, die aus 90 Gew.-Teilen Xylol, 6 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 2 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 2 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht (Wirkstoffgehalt 9 Gew.-%).

IV. 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einer Mischung gelöst, die aus 60 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht (Wirkstoffgehalt 16 Gew.-%).

20

- 5 V. 80 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutylnaphthalin- α -sulfonsäure, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 7 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen (Wirkstoffgehalt 80 Gew.-%).
- 10 VI. Man vermischt 90 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung mit 10 Gew.-Teilen N-Methyl- α -pyrrolidon und erhält eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist (Wirkstoffgehalt 90 Gew.-%).
- VII. 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 20 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine wässrige Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- 20 VIII. 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutylnaphthalin- α -sulfonsäure, 17 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 60 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in 20000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- 25 Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, z.B. in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln, Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.
- 30
- 35 Wässrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulver, Öldispersionen) durch Zusatz von Wasser bereit werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.
- 40

Die Wirkstoffkonzentrationen in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in größeren Bereichen variiert werden. Im allgemeinen liegen sie zwischen 0,0001 und 10%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 1%.

5

Die Wirkstoffe können auch mit gutem Erfolg im Ultra-Low-Volume-Verfahren (ULV) verwendet werden, wobei es möglich ist, Formulierungen mit mehr als 95 Gew.-% Wirkstoff oder sogar den Wirkstoff ohne Zusätze auszubringen.

10 Zu den Wirkstoffen können Öle verschiedenen Typs, Herbizide, Fungizide, andere Schädlingsbekämpfungsmittel, Bakterizide, gegebenenfalls auch erst unmittelbar vor der Anwendung (Tankmix), zugesetzt werden. Diese Mittel können zu den erfindungsgemäßen Mitteln im Gewichtsverhältnis 1:10 bis 10:1 zugemischt werden.

15 Die erfindungsgemäßen Mittel können in der Anwendungsform als Fungizide auch zusammen mit anderen Wirkstoffen vorliegen, der z.B. mit Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren, Fungiziden oder auch mit Düngemitteln. Beim Vermischen der Verbindungen I bzw. der sie enthaltenden Mittel in der Anwendungsform als Fungizide mit anderen Fungiziden erhält man in vielen Fällen eine Vergrößerung des fungiziden

20 Wirkungsspektrums.

Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die erfindungsgemäßen Verbindungen gemeinsam angewendet werden können, soll die Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber einschränken:

25

- Acylalanine wie Benalaxyl, Metalaxyl, Ofurace, Oxadixyl,
- Aminderivate wie Aldimorph, Dodine, Dodemorph, Fenpropimorph, Fenpropidin, Guazatine, Iminoctadine, Spiroxamin, Tridemorph,
- Anilinopyrimidine wie Pyrimethanil, Mepanipyrim oder Cyrodinyl,
- 30 • Antibiotika wie Cycloheximid, Griseofulvin, Kasugamycin, Natamycin, Polyoxin oder Streptomycin,
- Azole wie Bitertanol, Bromoconazol, Cyproconazol, Difenoconazole, Dinitroconazol, Epoxiconazol, Fenbuconazol, Fluquiconazol, Flusilazol, Hexaconazol, Imazalil, Metconazol, Myclobutanil, Penconazol, Propiconazol, Prochloraz, Prothioconazol, Tebuconazol, Triadimefon, Triadimenol, Triflumizol, Triticonazol,
- 35 • Dicarboximide wie Iprodion, Myclozolin, Procymidon, Vinclozolin,
- Dithiocarbamate wie Ferbam, Nabam, Maneb, Mancozeb, Metam, Metiram, Propineb, Polycarbamat, Thiram, Ziram, Zineb,
- Heterocyclische Verbindungen wie Anilazin, Benomyl, Boscalid, Carbendazim, Carboxin, Oxycarboxin, Cyazofamid, Dazomet, Dithianon, Famoxadon, Fenamidon,
- 40

Fenarimol, Fuberidazol, Flutolanil, Furametpyr, Isoprothiolan, Mepronil, Nuarimol, Probenazol, Proquinazid, Pyrifenox, Pyroquilon, Quinoxifen, Silthiofam, Thiabendazol, Thifluzamid, Thiophanat-methyl, Tiadinil, Tricyclazol, Triforine,

- 5 • Kupferfungizide wie Bordeaux Brühe, Kupferacetat, Kupferoxychlorid, basisches Kupfersulfat,
- Nitrophenylderivate, wie Binapacryl, Dinocap, Dinobuton, Nitrophthal-isopropyl,
- Phenylpyrrole wie Fenpiclonil oder Fludioxonil,
- Schwefel,
- 10 • Sonstige Fungizide wie Acibenzolar-S-methyl, Benthiavalicarb, Carpropamid, Chlorothalonil, Cyflufenamid, Cymoxanil, Dazomet, Diclomezin, Diclocymet, Diethofencarb, Edifenphos, Ethaboxam, Fenhexamid, Fentin-Acetat, Fenoxanil, Ferimzone, Fluazinam, Fosetyl, Fosetyl-Aluminium, Iprovalicarb, Hexachlorbenzol, Metrafenon, Pencycuron, Propamocarb, Phthalid, Toloclofos-methyl, Quintozene, Zoxamid,
- Strobilurine wie Azoxystrobin, Dimoxystrobin, Fluoxastrobin, Kresoxim-methyl, Metominostrobin, Orysastrobin, Picoxystrobin, Pyraclostrobin oder Trifloxystrobin,
- Sulfensäurederivate wie Captafol, Captan, Dichlofluanid, Folpet, Tdyfluanid,
- Zimtsäureamide und Analoge wie Dimethomorph, Flumetover oder Flumorph.

Synthesebeispiele

20

Die in den nachstehenden Synthesebeispielen wiedergegebenen Vorschriften wurden unter entsprechender Abwandlung der Ausgangsverbindungen zur Gewinnung weiterer Verbindungen I benutzt. Die so erhaltenen Verbindungen sind in den anschließenden Tabellen mit physikalischen Angaben aufgeführt.

25

Beispiel 1: Herstellung von 5-Chlor-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-7-propargylamino[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidin [I-1]

30

Eine Lösung von 1,5 mmol 5,7-Dichlor-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidin [vgl. WO 98/46607] in 20 ml Dichlormethan wurde unter Rühren mit einer Lösung von 1,5 mmol Propargylamin und 1,5 mmol Triethylamin in 10 ml Dichlormethan versetzt. Die Reaktionsmischung wurde etwa 16 Std. bei 20 – 25°C gerührt, dann mit verd. HCl-Lösung gewaschen. Nach Phasentrennung wurde die organische Phase getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Aus dem Rückstand erhielt man nach

35

Chromatographie an Kieselgel 0,42 g der Titelverbindung vom Fp. 141 °C.

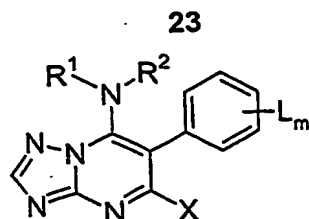


Tabelle I

Nr.	R ¹	R ²	X	L _m	phys. Daten (Fp. [°C])
I-1	H	CH ₂ C≡CH	Cl	2,4,6-F ₃	141
I-2	CH ₃	CH ₂ C≡CH	Cl	2,4,6-F ₃	143
I-3	H	CH ₂ C≡CCH ₂ Cl	Cl	2,4,6-F ₃	173
I-4	H	C(CH ₃) ₂ C≡CH	Cl	2,4,6-F ₃	227
I-5	H	CH ₂ C≡CH	Cl	2-Cl-6-F	190
I-6	H	C(CH ₃) ₂ C≡CH	Cl	2-Cl-6-F	198

Aufgrund der gehinderten Rotation der Phenylgruppe können zwei Diastereomeren existieren, die sich in ihren physikalischen Eigenschaften unterscheiden können.

5

Beispiele für die Wirkung gegen Schadpilze

Die fungizide Wirkung der Verbindungen der Formel I ließ sich durch die folgenden Versuche zeigen:

10

Die Wirkstoffe wurden getrennt als eine Stammlösung aufbereitet mit 0,25 Gew.-% Wirkstoff in Aceton oder DMSO. Dieser Lösung wurde 1 Gew.-% Emulgator Uniperol® EL (Netzmittel mit Emulgier- und Dispergierwirkung auf der Basis ethoxylierter Alkylphenole) zugesetzt und entsprechend der gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt.

15

Anwendungsbeispiel 1 - Wirksamkeit gegen die Dürffleckenkrankheit der Tomate verursacht durch *Alternaria solani*

20

Blätter von Topfpflanzen der Sorte "Große Fleischtomate St. Pierre" wurden mit einer wässrigen Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. Am folgenden Tag wurden die Blätter mit einer wässrigen Sporenaufschwemmung von *Alternaria solani* in 2 % Biomalzlösung mit einer Dichte von $0,17 \times 10^6$ Sporen/ml infiziert. Anschließend wurden die Pflanzen in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C aufgestellt. Nach 5 Tagen hatte sich der Blattbefall auf den unbehandelten, jedoch infizierten Kontrollpflanzen so stark entwickelt, dass der Befall visuell in % ermittelt werden konnte.

25

24

In diesem Test zeigten die mit 250 ppm der Wirkstoffe Nr. I-3 und I-4 behandelten Pflanzen bis zu 3% Befall, während die unbehandelten Pflanzen zu 80 % befallen waren.

Anwendungsbeispiel 2 - Kurative Wirksamkeit gegen Weizenbraunrost verursacht durch

5 *Puccinia recondita*

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizensämlingen der Sorte "Kanzler" wurden mit Sporen des Braunrostes (*Puccinia recondita*) bestäubt. Danach wurden die Töpfe für 24 Stunden in eine Kammer mit hoher Luftfeuchtigkeit (90 bis 95 %) und 20 bis 22°C gestellt.

- 10 Während dieser Zeit keimten die Sporen aus und die Keimschläuche drangen in das Blattgewebe ein. Die infizierten Pflanzen wurden am nächsten Tag mit einer wässrigen Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. Die Suspension oder Emulsion wurde aus einer Stammlösung angesetzt mit 10 % Wirkstoff in einer Mischung bestehend aus 89 % Aceton, und 1 % Emulgiemittel. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden die Versuchspflanzen im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C und 65 bis 70 % relativer Luftfeuchte für 7 Tage kultiviert. Dann wurde das Ausmaß der Rostpilzentwicklung auf den Blättern ermittelt.

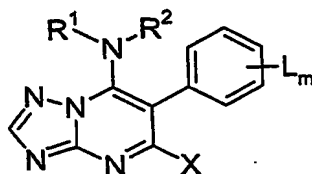
- 20 In diesem Test zeigten die mit 250 ppm der Wirkstoffe Nr. I-3 und I-4 behandelten Pflanzen weniger als 3% Befall, während die unbehandelten Pflanzen zu 80 % befallen waren.

7-Alkinylamino-Triazolopyrimidine, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen sowie sie enthaltende Mittel

Zusammenfassung

5

7-Alkinylamino-Triazolopyrimidine der Formel I



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

- 10 L Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Amino, NHR, NR₂, Cyano, S(O)_nA¹ oder C(O)A²,
R Alkyl oder Alkylcarbonyl;
A¹ Wasserstoff, Hydroxy, Alkyl, Alkylamino oder Dialkylamino
n 0, 1 oder 2;
15 A² Alkenyl, Alkoxy, Halogenalkoxy oder eine der bei A¹ genannten Gruppen;
m 1, 2, 3, 4 oder 5, wobei mindestens eine Gruppe L in ortho-Stellung zu der Bindung mit dem Triazolopyrimidin-Gerüst vorliegt;
20 X Halogen, Cyano, Alkyl, Halogenalkyl oder Alkoxy;
R¹ Wasserstoff oder Alkyl;
R² Alkynyl, welches unsubstituiert oder gemäß der Beschreibung substituiert sein
25 kann;

Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel sowie ihre Verwendung zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen.